

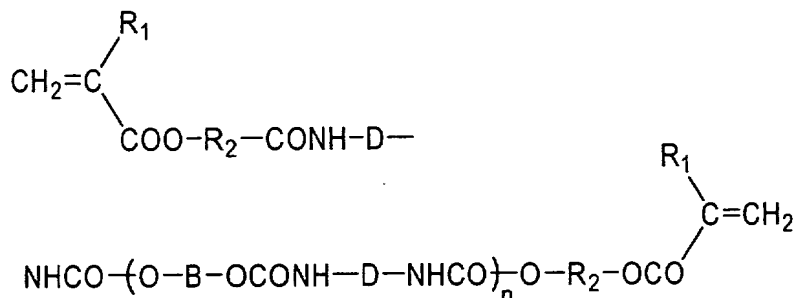
Japanese Patent Application Laid-Open No. 109104/1974

(JP-49-109104A)

## 2. Claims

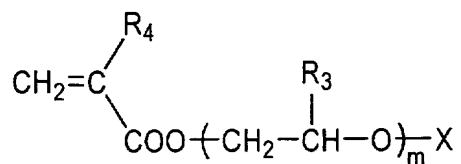
5 A photosensitive composition for manufacturing a flexographic printing plate, which is developable by an aqueous solvent, and comprises

(i) 100 parts by weight of a prepolymer having a molecular weight of 2000 to 20000 and having a structure  
10 represented by the general formula:



wherein B represents a polyethylene glycol-poly lactone block copolymer, D represents a diisocyanato residue, R<sub>1</sub> represents a hydrogen atom, a  
15 methyl group, or an ethyl group, R<sub>2</sub> represents a straight or branched chain bivalent alkylene group having 2 to 5 carbon atoms, or a polyalkylene ether group, and "n" denotes 1.5 to 8;

(ii) 5 to 50 parts by weight of a vinyl monomer  
20 represented by the formula:



wherein R<sub>3</sub> represents either a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, or a chloromethyl group, R<sub>4</sub> represents either a hydrogen atom, a methyl group, or a ethyl group,  
 5 X represents a hydrogen atom, an alkyl group having not more than 12 carbon atoms, or an acyl group having not more than 12 carbon atoms, and "m" denotes an integer of 2 to 10; and

(iii) 0.01 to 20 parts by weight of a photosensitizer.



## 特 許 願

昭和48年 2月19日

特許庁長官三宅幸夫 殿

- 発明の名称  
フレキシ印刷版用感光性組成物
- 発明者  
東京都千代田区有楽町1丁目12番地1  
旭化成工業株式会社内
- 特許出願人 鈴 園 二 雄 (ほか3名)  
大阪府大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1  
(005) 旭化成工業株式会社
- 代理人 代表者 宮 崎 輝  
〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土曜ビル5階  
弁理士 阿 形 明  
電話 (571) 9920 番

### 5. 添付書類の目録

明細書	1通
図面	1通
願書副本	1通
委任状	1通
特許審査請求書	1通

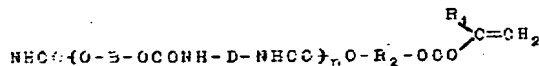
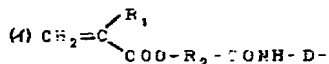


### 明 細 書

1. 発明の名称 フレキシ印刷版用感光性組成物

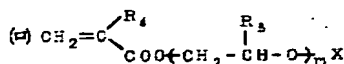
2. 特許請求の範囲

フレキシ印刷版製造に際し、一般式



(式中、Bはポリエチレングリコール-ポリラク  
トンプロップ共重合体、Dはジイソシアナート残  
基であり、R<sub>1</sub>は水素原子、メチル基またはエチ  
ル基、R<sub>2</sub>は直鎖あるいは枝分れ鎖の炭素数が2  
ないし5の2価アルキレン基またはポリアルキ  
レンエーテル基のいずれかを表わし、nは1.5~8  
の整数である)

で示される構造を有する、分子量2000~  
20000のプレポリマー；00重量部と



(式中、R<sub>3</sub>は水素原子、メチル基、エチル基ま

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

- ①特開昭 49-109104  
④公開日 昭49.(1974)10.17  
②特願昭 48-19855  
②出願日 昭48.(1973)2.19  
審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7265 46

116 A415

6906 46

103 B1

7215 45

26(3)A22

たはクロロメチル基のいずれかを表わし、R<sub>4</sub>は  
水素原子、メチル基またはエチル基のいずれかを  
表わし、Xは水素原子あるいは炭素数12以下の  
アルキル基またはアシル基を表わし、mは2~10  
の整数である)

で示されるビニルモノマー5~50重量部と  
感光増感剤0.01~20重量部を含有することを  
特徴とする水素溶媒で現像可能なフレキシ印刷版  
用感光性組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は活性光線的作用によつて三次元構造を  
形成し、ゴム弾性体となる新規な感光性組成物、  
さらに詳しくいえば感光性原版特にフレキシ印刷  
版等のゴム弾性を必要とする印刷版の製造に有用  
な感光性組成物に関するものである。

近年パッケージングの近代化に伴ない、フレキ  
ソ印刷(Flexographic Printing)が脚光を浴  
びるようになってきた。

しかしながら、これまでのフレキシ版の製造方  
法においては、(1)金属原版の作成(母型

の作成)の生ゴムの加硫等最低3工程を必要とし、これには熟練した技術と長い時間を要するため、そのコストがかなり高いものとなるのを免れなかつた。

その後、特定の不飽和ポリエステルとカ橋剤と光増感剤とから成る感光性組成物を支持体上に積層した材料を用いて、これに透明画像部を有するネガまたはポジフィルムを通して活性光線を照射したのち、感光層の未露光部分を溶剤で洗い去るという簡単な操作でフレキシ印刷版を製造する方法が提案された。(特公昭43-19125号公報)。この方法によると、使用する不飽和ポリエステル平均分子量、エーテル結合の数、使用するカ橋剤の種類を適当に調整、選択することによって所要の物性を有するフレキシ印刷版を得ることができる。

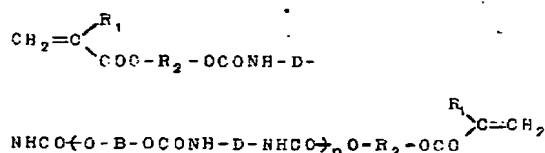
しかしながら、印刷技術の進歩に伴ない、さらに高度の印刷性能たとえば、より大きい反撥弾性、引裂強度、引張強度、伸度等が要求されるようになってきたが、前記の方法ではもはやその要求に

答原子あるいは炭素数12以上のアルキル基またはアシル基を表わし、 $m$ は2~10の整数である)で示されるビニルモノマー5~50重量部と光増感剤0.01~20重量部を含有するフレキシ印刷版用感光性組成物で、不飽和ポリエステル系の感光性組成物では得られなかつた硬度、強度、伸度、反撥弾性、永久歪、鮮明な解像力、カップリングなしという版物性にすぐれ、かつ水素溶剤による現像可能、短かい露光時間、組成物の貯蔵安定性大等種々の利点を兼ね備えたフレキシ印刷版を得られることを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至つた。

本発明の感光性組成物の特徴の一つとしてポリエチレングリコール(G)とラクトン(L)より誘導されるブロック共重合体( $\text{EO-L-O-L-OH}$ )をプレポリマーの構成成分として使用しているが、このブロック共重合体の数平均分子量は1000~8000であり、好ましくは1300~5000である。またこのブロック共重合体中のポリエチレングリコールと全ポリラクトンの重量比は1:4

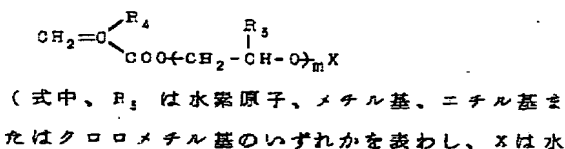
応じることが困難なことがわかつた。

本発明は、前記の従来法の欠点を改良したものを提供すべく鋭意研究した結果、一般式



(式中、Bはポリエチレングリコール-ポリラクトンブロック共重合体、Dはジイソシアナート残基であり、 $\text{R}_1$ は水素原子、メチル基またはエチル基、 $\text{R}_2$ は直鎖あるいは枝分れ鎖の炭素数が2ないし5の2価アルキル基またはポリアルキレンエーテル基のいずれかを表わし、 $n$ は1.5~8の整数である)

で示される構造を有する、分子量2000~20,000のプレポリマー100重量部と一般式



素原子あるいは炭素数12以上のアルキル基またはアシル基を表わし、 $m$ は2~10の整数である)で示されるビニルモノマー5~50重量部と光増感剤0.01~20重量部を含有するフレキシ印刷版用感光性組成物で、不飽和ポリエステル系の感光性組成物では得られなかつた硬度、強度、伸度、反撥弾性、永久歪、鮮明な解像力、カップリングなしという版物性にすぐれ、かつ水素溶剤による現像可能、短かい露光時間、組成物の貯蔵安定性大等種々の利点を兼ね備えたフレキシ印刷版を得られることを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至つた。

一般に感光性樹脂より印刷版を製造する場合は必ず未露光部分の洗浄除去(現像)の工程を経るが、その際の洗浄液としては水、アルカリ水溶液等の水性溶剤、アルコール等の有機溶剤が使用される。この場合使用される有機溶剤は毒性、引火性の点で好ましくなく、できる限り水性溶剤で現像が行なうことが望ましい。しかし水性溶剤で現像できるものは多くの場合耐水性が非常に悪く、得られた印刷版を大気中に長期間放置しておくとその物性が相当低下する。この現象はフレキシ印刷版のように硬度の低いものではカ橋密度を下げなければならないためより顕著にあらわれ、水性インキが使用されることが多いこととあいまって非常に重要な問題である。

本発明の感光性組成物は水性溶剤で現像することができ、しかも耐水性の非常に良好なものを得

ることができる。これは親水性セグメントであるポリエチレングリコールと疎水性セグメントであるポリラクトンから成るブロック共重合体を重量比で1:4ないし2:1、好ましくは1:3.5ないし1:1の範囲内でブレポリマーの構成成分として使用することによつてはじめて可能となつたことである。

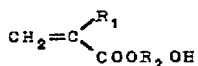
また本発明を構成するブロック共重合体の数平均分子量は1,000~3,000、好ましくは1,300~5,000であるが、この分子量が1,000以下ではゴム弾性がなくなつてしまい、8,000以上になると組成物の強度が小さくなり実用的でない。またnは1.5~8であるが好ましくは1.8~4である。nが1.5より小さくなると得られた板の強度が大巾に低下するとともに硬度も上昇して好ましくなく、nが8以上になると粘度が上りすぎて製版操作性の点で不利である。

本発明に使用されるポリエチレングリコールは必ずしもポリエチレングリコールの単独ポリマーを意味するわけではなくたとえばエチレンオキサ

イドを50重量%以上含むエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム共重合体またはブロック共重合体等、エチレンオキサイド単位を50重量%以上含むポリエーテル共重合体(ジオール)ならいずれでもよい。さらに本発明に使用されるポリエチレングリコールはジオールが最も有利に使用されるが、一部をトリオール等でおきかえることもできる。またラクトンとしては $\delta$ -プロピオラクトンおよびその置換体、 $\epsilon$ -カプロラクトンおよびその置換体等の4員環、6員環、7員環またはそれ以上の種々のラクトンを単独であるいは混合して使用できる。工業的には $\epsilon$ -カプロラクトンが最も有利に使用されるが感光性組成物の結晶化を防いだり、光硬化物の弾性を向上させるといふ点でたとえば、 $\gamma$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン等の $\epsilon$ -カプロラクトンの置換体および $\epsilon$ -カプロラクトンと他のラクトンとの混合物を使用するのがより好ましい。

本発明に使用されるブレポリマーはポリエチレングリコール-ポリラクトンブロック共重合体

(ジオール)とジイソシアナート化合物と一般式



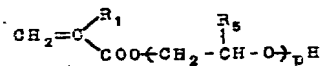
(式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、メチル基、エチル基であり、 $\text{R}_2$  は直鎖または枝分れ鎖の炭素数が2ないし5の2価アルキレン基、ポリアルキレンエーテル基を表わす)

で示されるビニルカルボン酸エステル化合物の所定割合を混合して触媒の存在下あるいは非存在下、反応温度40~100℃で同時に反応させることもできるし、また二段にわけてまずブロックジオールとジイソシアナートを反応させ、次いでこの反応物とビニルカルボン酸エステルとを反応させることもできる。

このブレポリマーの合成に使用されるジイソシアナートとしては公知の脂肪族および芳香族ジイソシアナートが使用されるが、その具体例としてはたとえば、トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシレンジイソシア

ナート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート等をあげることができる。

またビニルカルボン酸エステル化合物としては2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ- $\alpha$ -エチルアクリレート、などをあげることができるが、フレソ印刷版用として必要な低硬度、高弾性および組成物の低温結晶化防止の点から一般式



(式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、メチル基、エチル基を表わし、 $\text{R}_5$  は水素原子、メチル基、エチル基、クロロメチル基を表わし、pは2~20好ましくは4~10の整数を表わす)

で示される化合物を末端ビニル化剤として使用す

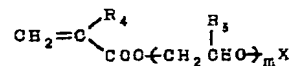
るのが有利である。

本発明において使用するプレポリマー中のポリエチレングリコール-ポリラクトンブロック共重合体の一部を脂肪族ポリエステルまたはポリエーテルで置換することもできるが、特にポリプロピレングリコール（ジオール分子量1000～8000）で置換した場合は硬化物の弾性が向上するとともに組成物の結晶化温度が低下してその効果は大きい。

一般にフレキシ印刷版においてはそのすぐれた反撥弾性が必須要素となっており、その反撥弾性が30%以下では大量の印刷を行なう場合、版のへたりがあらわれたり等ですぐれた印刷物を得ることができず、好ましくは45%以上の反撥弾性が必要である。

本発明の組成物より得られた印刷版はその反撥弾性が45～75%と非常にすぐれており、この印刷版を用いて大量の印刷を行なつても全く文字の太りは認められない。この反撥弾性の良好な硬化物が得られるのは、カチオン（ビニルモノマー）

の少なくとも一部として、一般式

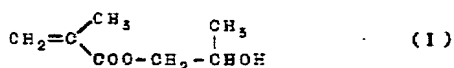


（式中、 $\text{R}_4$  は水素原子、メチル基、エチル基を表わし、 $\text{R}_5$  は水素原子、メチル基、エチル基、クロロメチル基を表わし、 $\text{X}$  は水素原子または炭素数12以下のアルキル基またはアシル基を表わし、 $m$  は2～10、好ましくは4～6の整数である）を使用すること起因する。

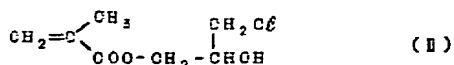
この場合のカチオン添加量はプレポリマーに対して5～50重量%、好ましくは10～35重量%が適当であり、単独または何種類か混合しても使用することができる。このカチオンとしては、所望に応じ前記の一般式のビニルポリマーと共に分子中に少なくとも1個の $\text{CH}_2=\text{C}$ 基を有する通常のビニルモノマーを併用してもよい。このようなビニルモノマーの具体例を示すとスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン誘導体、アクリル酸、種々のアクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、種々のアクリルア

ミドおよびメタクリルアミドのN置換誘導体、種々のカルボン酸ビニルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがある。

このうち、製版性および印刷版物性などの点から特に好ましいモノマーとしては式



または



のビニル化合物があげられるが、IIは弾性という点で特に好ましい効果を有する。これらのビニルモノマーは通常、プレポリマーに対し50重量%以下の量で用いられる。

本発明に用いられる光増感剤としては従来公知の種々の光増感剤が使用し得ることがわかったが、このようなものとしてたとえばベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ナフトキノン、アントラ

キノン、ジフェニルジスルフィド、エオシン、ベンジル、テトラメチルチウラムモノスルフィドなどをプレポリマーに対して0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%の範囲で使用することができる。

本発明の感光性組成物を安定に貯蔵する目的で公知の重合禁止剤を使用することができる。このような重合禁止剤としては、たとえばヒドロキノン、ベンゾキノン、t-ブチルカテコール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、などである。

これらの重合禁止剤のうち2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールは貯蔵中の感光速度の低下が小さいことおよび組成物の感光速度が大きいという効果があり特に好ましい。

また本発明の感光性組成物に物性を著しくそなわない範囲で種々の可塑剤、柔軟剤およびこの組成物と相溶性のある不飽和ポリエステル系プレポリマー等を一部加えることができる。

本発明の感光性組成物は波長2000Å～

7000Åの活性光線によつて硬化を行なわせるのが好都合である。従つて本発明の感光性組成物に対して用いられる活性光線の光源としては炭素アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、あるいは低圧水銀灯などが望ましい。

本発明の感光性組成物に透明画像を有するネガ（またはポジ）フィルムを通して露光すると露光された画像部は約0.5～10分でゴム状弾性体となる。露光されない非画像部は適当な界面活性剤の水溶液等で容易に洗浄され、熱風乾燥後そのままあるいはゴム等で裏打ちしたのちフレキシ印刷板として使用される。ここで使用される界面活性剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸ソーダおよびポリエチレングリコール系のノニオン系界面活性剤およびこれらの混合物が好適に使用される。

本発明の感光性原版によつて得られたフレキシ印刷版は耐刷性にすぐれており、ダンボール印刷の場合通して50万部以上のフレキシ印刷（水性インキ）を行なうことができた。またその解像力

も0.1mm以上でありインクの転移性も良好で美しい印刷物が得られた。

本発明をさらに詳しく説明するために以下実施例を示すが、これらは単に例示であり、本発明を何等限定するものではない。

#### 参考例1

ポリエチレングリコール-ポリラクトンブロック共重合体の製造

ポリエチレングリコール（ジオール、分子量600）200gとε-カプロラクトン500g、δ-バレロラクトン200gを混合し、かきまぜながら180℃で60時間反応させたのち減圧下180℃で3時間反応を継続して揮発分を除去した。得られたポリエチレングリコール-ポリε-カプロラクトンブロック共重合体（ジオール）の数平均分子量は2680であつた。

#### 参考例2

プレポリマーの製造

参考例1で得たポリエチレングリコール-ポリε-カプロラクトンブロック共重合体268g

にトルイレンジイソシアナート26.0g、ジブチルスズジラウレート0.1gを加えて50℃で30分、90℃で2時間反応させたのち70℃に冷却し、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート35g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.05gを加えてさらに3時間反応を継続させてプレポリマーを得た。

#### 実施例1

前記参考例2のプレポリマーに第1表の如く種々のビニルモノマーおよびポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリプロピレングリコールの重合度約5）および樹脂分に対して1%のベンゾインエチルエーテルを加えてよく調合、脱泡後光硬化させた。得られた硬化物の物性を第1表に示す。

第 1 表

プレポリマー (g)	1) 2HMA (g)	2) 3-CG- 2HMA (g)	3) LMA (g)	4) PPG mono methacrylate (g)	5) PPG (g)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) (g)	反発率 (%) (g)
1	100	20	0	50	0	119	37
2	100	20	0	40	10	121	59
3	100	20	0	30	20	105	68
4	100	20	0	20	30	85	65
5	100	20	0	10	40	74	55
6	100	20	0	0	50	45	41
7	100	20	0	30	20	59	40
8	100	0	20	30	0	125	75

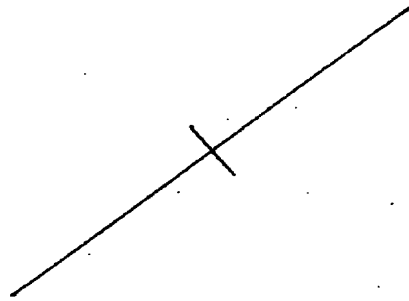
- 1) 2HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
- 2) 3-Cl-2HPMA : 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート
- 3) LMA : ラウリルメタクリレート
- 4) PPG monomethacrylate : ポリプロピレングリコールモノメタクリレート
- 5) PPG : ポリプロピレングリコール

第1表よりわかるように、底2、底3、底4、底5はいずれもその硬化物の反撥率が55%を超え、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートがない場合の反撥率が37%であるのと比較すると大巾に上昇していることがわかる。また底6のようにポリプロピレングリコールモノメタクリレートの量が50%になると反撥率は41%とかえつて減少しその強度も大巾に低下することがわかる。さらに底3のポリプロピレングリコールモノメタクリレートのかわりに単なるポリプロピレングリコールを使用した底7では反撥弾性の上昇はほとんど認められず、強度もかなり小さいことが理解される。また底8よりわかるように2-HEMAの

かわりに3-Cl-2HPMAを使用すると反撥弾性が一層向上し、3-Cl-2HPMAの効果を示している。

#### 実施例2

前記参考例2のプレポリマーにプレポリマー100重量部に対して次の二種のビニルモノマーを48重量部および樹脂分全体に対して1.5重量%のジフェニルジスルフィドを加えて均一な感光性組成物を作成し、光硬化させた。得られた硬化物の物性を第2表に示す。



底	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸長率 (%)	反撥率 (%)	硬さ (ショアA)
2	158	450	48	59
3	115	420	57	53

#### 実施例3

前記参考例2のプレポリマーにプレポリマー100重量部に対して2-ヒドロキシプロピルメタクリレート25重量部、2-エチルヘキシルアクリレート15重量部、重合度の異なるポリプロピレングリコールモノアクリレート20重量部および樹脂分全体に対して0.8重量%のベンゾインを加えてよく混合、脱泡後光硬化させた。得られた硬化物について、その硬度、引張強度ならびに反撥弾性とブロック共重合体中のポリエチレングリコールの重合度との関係をグラフとして、第1図および第2図に示した。

これらのグラフからわかるように硬化物の硬度(フレクソ印刷版としてはショアAで60以下が好ましい)、強度および反撥率(45%以上が好ましい)を総合的に判断するとポリプロピレングリコールの重合度は3~10、好ましくは4~6が望ましい。

#### 実施例4

参考例1と同様にポリエチレングリコールと



-カプロラクトンより両者の割合の異なるいくつかのブロック共重合体ジオール(分子量約2000)を合成し、このブロック共重合体ジオールとトリエレンジイソシアナートおよび2-ヒドロキシプロピルメタクリレートより参考例2と同様にプレポリマーを合成した。このプレポリマー100重量部に対して30重量部の2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、20重量部のラウリルメタクリレート、10重量部のポリエチレングリコール(重合度4)モノメタクリレートおよび2重量部のベンゾインエチルエーテルを加えて光硬化させた。得られた硬化物について、その硬度、引張強度ならびに反撥弾性とブロック共重合体ジオール中のポリエチレングリコール分子量との関係をグラフとして、第3図および第4図に示した。

この図よりまずブロック共重合体ジオール中のポリエチレングリコール分子量が400以下では水性溶剤による現象が非常に困難であるとともにブロック共重合体ジオール中のポリエチレングリコール分子量1600および2000のものは硬

ドロキシエチルメタクリレート30重量部、ラウリルメタクリレート10重量部、ベンゾフェノン2重量部を加え光硬化させた。得られた硬化物について、その硬度、引張強度、上記構造式のnとの関係をグラフとして、第5図に示した。

これらのグラフからわかるようにnは1.5より大きく、好ましくは1.8より大きくするのがよい。nが1.5より小さくなると硬度が上昇する上に強度が低下してフレキシ印刷版用感光性組成物としては好ましくないことがよく理解される。

#### 実施例6

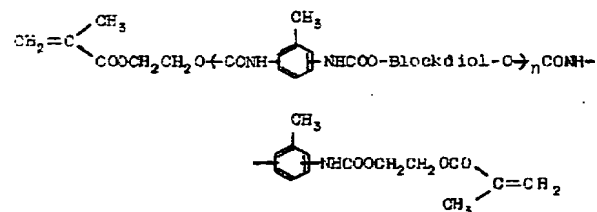
前記実施例5のn=2.2のプレポリマー300g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート60g、ラウリルメタクリレート40g、ポリプロピレングリコール(重合度4.5)モノメタクリレート50g、ベンゾインエチルエーテル3.8gより均一な感光性組成物を調整した。この感光性組成物を用いてガラス板-ネガフィルム-ポリプロピレンフィルム(厚さ20μ)-感光性組成物(厚さ3μ)-ポリエステルフィルム(厚

特開 昭49-109104(7)

化物を1週間相対湿度80%(50℃)のところに放置しただけで強度、反撥弾性共に低下し、特に反撥弾性の低下が著しかった。またポリエチレングリコールの分子量1200のものも同様に吸湿によるいくつかの物性低下が認められた。

#### 実施例5

参考例1と同様にポリエチレングリコール(ジオール、分子量800)とε-カプロラクトンより分子量2300のブロックジオールを合成し、参考例2と同様の方法で下記構造式のnの種々異なつたプレポリマーを合成した。



このプレポリマー100重量部に対してポリプロピレングリコール(重合度5.7)モノ-α-エチルアクリレート20重量部、3-クロロ-2-ヒ

ドロキシエチルメタクリレート30重量部、ラウリルメタクリレート10重量部、ベンゾフェノン2重量部を加え光硬化させた。得られた硬化物について、その硬度、引張強度、上記構造式のnとの関係をグラフとして、第5図に示した。

これらのグラフからわかるようにnは1.5より大きく、好ましくは1.8より大きくするのがよい。nが1.5より小さくなると硬度が上昇する上に強度が低下してフレキシ印刷版用感光性組成物としては好ましくないことがよく理解される。

これら2つのグラフからわかるようにnは1.5より大きく、好ましくは1.8より大きくするのがよい。nが1.5より小さくなると硬度が上昇する上に強度が低下してフレキシ印刷版用感光性組成物としては好ましくないことがよく理解される。

この版の解像力は90線/インチ以上でインクの転移性も良好でかつ吸湿による物性低下も認められなかった。このものの段ボール印刷に対する耐刷性は通して50万部以上であり、50万部印刷したあとも「版のへたり」は認められず勿論「文字の太り」も認められなかった。

#### 比較例1

実施例5のn=2.2のプレポリマー300g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60g、ラ

ウリルメタクリレート 30 部、2-エチルヘキシルアクリレート 40 部、ベンゾインエチルエーテル 3.8 部より均一な感光性組成物を調整し、これを用いて実施例 6 と同様に製版を行ないレリーフの高さ 2.0 mm のゴム状凸版を得た。この版は引張強度  $78 \text{ kg/cm}^2$  伸度 360 部、硬度 (ショア A) 49、反撥率 32 部であつた。またこの版の解像力は 80 線/インチ以上であつた。このものの段ボール印刷に対する耐刷性は通して 50 万部以上であつたが 5 万部印刷したあたりから「字の太り」が認められ、実用上は 8 万部が限度であつた。これは反撥率が 32 部と比較的低いことに起因するものである。

#### 比較例 2

参考例 1 と同様に分子量 1000 のポリプロピレングリコール (ジオール) と  $\epsilon$ -カプロラクトンより分子量 1850 のブロックジオールを合成した。(反応時間は約 5 日) このブロックジオール 185 部にトルイレンジイソシアナート 26.0 部、ジブチルスズジラウレート 0.05 部を加えて

50℃で30分、90℃で2時間反応させたのち70℃に冷却して2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 30 部、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 0.02 部を加えてさらに3時間反応を継続させてプレポリマーを得た。このプレポリマー 200 部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 40 部、ラウリルメタクリレート 30 部、ポリプロピレングリコール (重合度約 5) モノメタクリレート 20 部、ベンゾイン 2 部より均一な感光性組成物を調整し、実施例 6 と同様に製版を行なつた。しかし界面活性剤水溶液による洗浄が不十分で解像力も 40 線/インチと悪く、凹文字もシャープでなく、版の低部のベトツキが著しかつた。

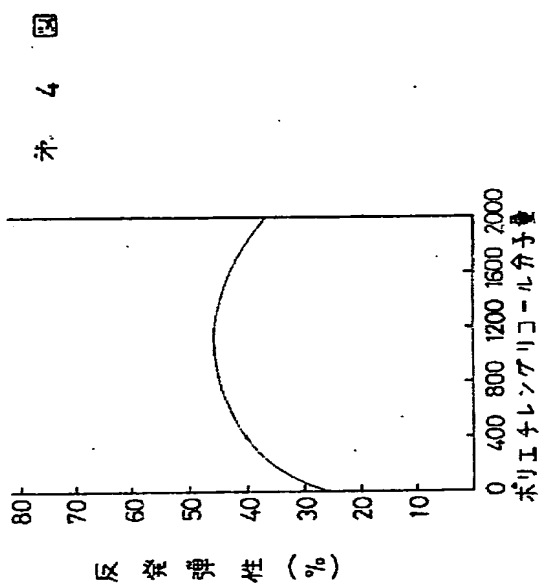
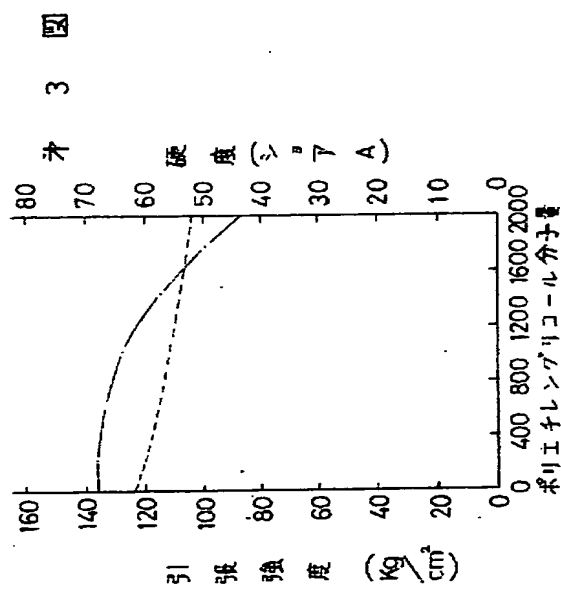
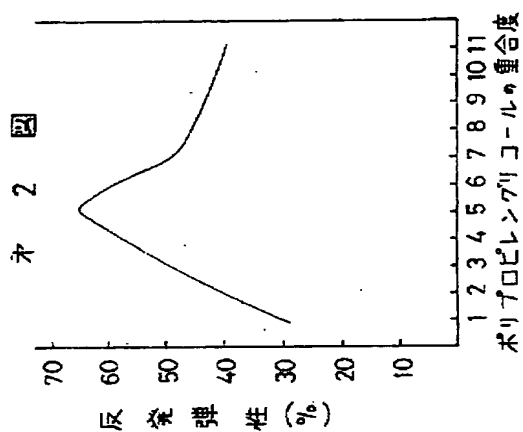
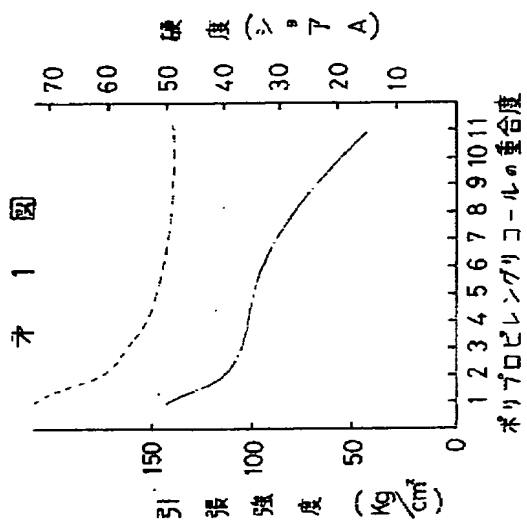
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は本発明の実施例におけるポリプロピレングリコールの重合度とそれを用いて得られた硬化物の硬度、引張強度および反撥率との間の関係を示すグラフ、第 3 図および第 4 図はポリエチレングリコールの分子量とそれを用い

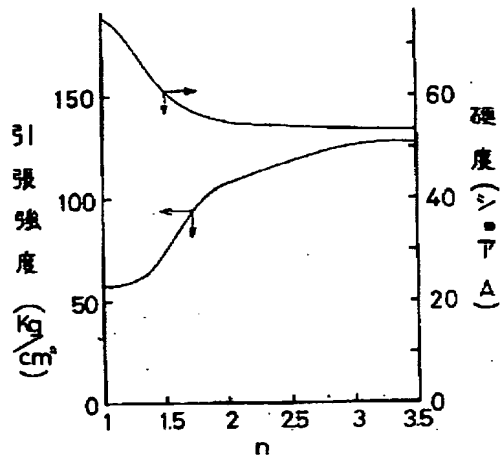
て得られた硬化物の硬度、引張強度および反撥率との間の関係を示すグラフ、第 5 図はプレポリマー中の  $n$  とそれを用いて得られた硬化物の硬度、引張強度との間の関係を示すグラフである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明



才 5 図



6. 前記以外の発明者

東京都千代田区有楽町1丁目12番地1

旭化成工業株式会社内

豊本和雄

同 所

井畑 穰二

同 所

江原 隆彦

昭 55 6.19

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和48年特許願第19855号(特開昭  
49-109104号 昭和49年10月17日  
発行公開特許公報49-1092号掲載)につ  
いては特許法第17条の2による補正があったので  
下記の通り掲載する。

Int.Cl.	識別 記号	庁内整理番号
G03C 1/68		6791 27
C08F 2/50		6358 4J
G03F 7/10		7267 24
7/02	101	7267 24

手続補正書

昭和54年10月15日

特許庁長官 川原 能 雄 殿  
特許庁審判官  
特許庁審査官

特許第19855号

1. 事件の表示

昭和48年 特許願 第19855号

2. 発明の名称

フレキシ印刷版用感光性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(住居表示法の実施による表示変更)

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

氏 名

代表者 官 崎 輝

4. 代 理 人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土曜ビル5階

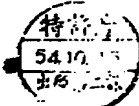
(7182) 弁護士 阿 形 明

電 話 (571) 9920番

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の  
及び発明の詳細な説明の欄



8. 補正の内容

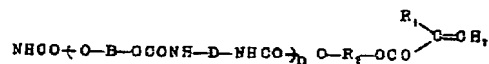
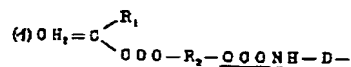
- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正します。
- (2) 明細書第4ページ第2行目の「本発明は、」を「本発明者らは、」に、同ページ第12行目の「2個アルキル基」を「2個アルキレン基」に訂正し、同ページ末行の「いずれかを表わし、」の次に「R<sub>1</sub>は水素原子、ノテル基またはエテル基のいずれかを表わし、」を加入します。
- (3) 同第5ページ第1行目の「12以上」を「12以下」に、同ページ第5行目の「感光性組成物で、」を「感光性組成物により、」に、同ページ第10行目の「フレキシ印刷版を」を「フレキシ印刷版が」に訂正します。
- (4) 同第6ページ第11行目の「が行なりことが」を「を行なりことが」に訂正します。
- (5) 同第9ページ第3行目の「、エテル基」を「またはエテル基」に、同ページ第5行目の「、ポリアルキレン」を「またはポリアルキレン」に訂正します。

- (6) 同第10ページ下から5行目の「、エテル基」を「またはエテル基」に、同ページ下から4行目の「エテル基、」を「エテル基または」に訂正します。
- (7) 同第12ページ第3～5行目の「R<sub>1</sub>は水素原子…クロロノテル基を表わし、」を「R<sub>1</sub>は水素原子、ノテル基、エテル基またはクロロノテル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、ノテル基またはエテル基を表わし、」に訂正します。
- (8) 同第14ページ下から8行目の「2,6-ジ-」を「2,6-ジ-」に訂正します。
- (9) 同第24ページ下から4行目の構造式の次に「(ただし、Blockdiol はブロックジオールの両末端水酸基を除いた残基)」を加入します。
- (10) 同第27ページ下から3行目の「した。(反応時間は約5日)」を「した(反応時間は約5日)」に訂正します。

昭 55 6.19.61

特許請求の範囲

フレキシ印刷版製造に際し、一般式



(式中、Bはポリエチレングリコール-ポリラク  
トンブロック共重合体、Dはジイソシアナート残  
基であり、R<sub>1</sub> は水素原子、メチル基またはエチル  
基、R<sub>2</sub> は直鎖あるいは枝分れ鎖の炭素数が2ない  
し5の2価アルキレン基またはポリアルキレンエ  
ーテル基のいずれかを表わし、nは1.5～8の数  
である)

で示される構造を有する、分子量2000～20000  
のプレポリマー100重量部と



(式中、R<sub>1</sub> は水素原子、メチル基、エチル基また  
はクロロメチル基のいずれかを表わし、R<sub>2</sub> は水素  
原子、メチル基またはエチル基のいずれかを表わ

し、Xは水素原子あるいは炭素数12以下のアル  
キル基またはアシル基を表わし、mは2～10の  
整数である)

で示されるビニルモノマー5～50重量部と  
光増感剤0.01～20重量部を含有することを  
特徴とする水系溶剤で現像可能なフレキシ印刷版  
用感光性組成物。